

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085538 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 101/00, 79/04 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004146
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-086295 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澤口 太一 (SAWAGUCHI, Taichi) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010064 東京都千代田区猿樂町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 2 階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND TRANSPARENT FORMED ARTICLE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び透明成形体

(57) Abstract: A resin composition, which comprises an alicyclic structure containing polymer and a hindered amine compound wherein (1) a 5 wt % chloroform solution of the hindered amine compound exhibits a light ray transmittance at 400 nm of 90 % or more, as measured with a cell having an optical path length of 10 mm, and (2) the hindered amine compound has a molecular weight of 1500 or more; and a transparent formed article comprising the resin composition. The transparent formed article is free from the occurrence of abrasion or cloudiness in the surface portion thereof and can retain stable transparency even when it is irradiated with a light ray having a short wave length such as a blue laser having a wave length of 350 nm to 530 nm.

(57) 要約: 脂環式構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを含有する樹脂組成物であって、前記ヒンダードアミン化合物が、(1) 5 重量%のクロロホルム溶液の、10mm 光路セルで測定した 400nm の光線透過率が 90% 以上であり、かつ (2) 分子量が 1500 以上である樹脂組成物からなる透明成形体。本発明によれば、波長 350nm ~ 530nm の青色レーザのような短波長光線照射に対して、成形体表面がアブレーションと白濁を生じず、青色レーザなどの短波長光線照射に対して、安定した透明性を維持できる透明成形体を提供することができる。

明細書

樹脂組成物及び透明成形体

【0001】

発明の属する技術分野

本発明は、樹脂組成物及び透明成形体に関し、更に詳しくは、脂環式構造含有重合体とヒンダードアミン化合物を含有する樹脂組成物及び青色レーザ照射に対して良好な透明性を維持する透明成形体に関する。

【0002】

背景技術

現在、光記録媒体として、赤色半導体レーザを用いた高密度の記録再生が可能な有機色素系光学記録媒体（DVD-R）が実用化されている。こうした光記録媒体は、通常、レーザ光に対して透過性の樹脂基板の表面に、少なくとも記録層と金属反射層とが積層されている。

【0003】

透明性に優れた樹脂の一つとして、脂環式構造含有重合体が知られている。この脂環式構造含有重合体は、光記録媒体に限らず、光学レンズ、プリズム、導光板などの光学部品の製造に供されている。光学部品に求められる透明性は、年々高まり、更に高温、高湿、光照射などの悪条件下でも透明性を維持する環境安定性が求められている。こうした要求に応えるため、脂環式構造含有重合体に含リン化合物、ヒンダードアミン化合物、ヒンダードフェノール化合物などの光安定剤を添加する技術が提案されている（特許文献1～3参照）。

【0004】

近年、発振波長の短い半導体レーザ（波長350nm～530nmの青色レーザ）の開発が進められ、より短波長のレーザ発振が可能になるに従い、光記録媒体は、更により一層の高密度化が検討されている。このため、更に短波長のレーザで記録再生可能な光学記録媒体が求められている。

【0005】

かかる従来技術の下、本発明者が、特許文献1～3に記載された光安定剤を脂環式構造含有重合体に配合して得られた樹脂組成物を用いて透明成形体を製造したところ、波長350nm～530nmの青色レーザのような短波長光線を大量に照射すると、照射時間が短くても、成形体表面にアブレーション（成形体表面の浮き）を生じる場合があることが判明した。更に、照射量を減らして、照射時間を長くすると、成形体に白濁を生じる場合があることが判明した。

【0006】

特許文献1 特開平7-216152号公報

特許文献2 特開平9-268250号公報

特許文献3 特開2001-139756号公報

【0007】

発明の開示

本発明の目的は、波長350nm～530nmの青色レーザのような短波長光線照射に対して、安定した透明性を維持できる透明成形体を形成するために好適な樹脂組成物と、該樹脂組成物からなる透明成形体とを提供することである。

【0008】

本発明者は、特定の光線透過率と分子量を有するヒンダードアミン化合物を用いれば、青色レーザのような短波長光線照射に対して、安定した透明性を維持できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明によれば、

脂環式構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを含有する樹脂組成物であって、

前記ヒンダードアミン化合物が、（1）5重量%のクロロホルム溶液の、10mm光路セルで測定した400nmの光線透過率が90%以上であり、かつ

（2）分子量が1500以上である樹脂組成物が提供される。

【0010】

好ましくは、前記ヒンダードアミン化合物が、重合体である。

好ましくは、前記重合体が、ポリ〔6-（1，1，3，3-テトラメチルブ

チル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} } である。

好ましくは、前記ヒンダードアミン化合物の含有量が、前記脂環式構造含有重合体100重量部に対して、0.01~1.5重量部である。

好ましくは、金属含量が50ppm以下の他の重合体成分を含有し、該他の重合体成分の含有量が、前記脂環式構造含有重合体100重量部に対して0.05~70重量部である。

【0011】

本発明によれば、前記いずれかの樹脂組成物からなる透明成形体が提供される。

本発明に係る透明成形体は、好ましくは、青色レーザを用いる装置に使用される。

【0012】

発明を実施するための最良の形態

樹脂組成物

本発明に係る樹脂組成物は、脂環式構造含有重合体と、ヒンダードアミン化合物とを含有する。

【0013】

脂環式構造含有重合体

本発明で用いる脂環式構造含有重合体は、主鎖及び／又は側鎖に脂環式構造を有するものであり、機械強度や耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。

重合体の脂環式構造としては、飽和環状炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和環状炭化水素（シクロアルケン）構造などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数には、格別な制限はないが、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個の範囲である。この範囲であるときに、機械強度、耐熱性及び成形性の特性が高度にバランスされ、好適である。

【0014】

脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目

的に応じて適宜選択されればよいが、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。

脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、使用目的に応じて適宜選択される。

脂環式構造含有重合体としては、ノルボルネン系重合体、単環シクロアルケン系重合体、ビニルシクロアルカン系重合体などが挙げられる。

【0015】

ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン系単量体を、付加（共）重合または開環（共）重合し、必要に応じてそれらの不飽和結合部分を水素化することによって得られる重合体である。

単環シクロアルケン重合体は、単環シクロアルケン単量体または脂環式共役ジエン単量体を付加（共）重合し、必要に応じてそれらの不飽和結合部分を水素化することによって得られる重合体である。

【0016】

ビニルシクロアルカン系重合体は、ビニルシクロアルカンの重合体；ビニルシクロアルケンの重合体またはビニルシクロアルカンもしくはビニルシクロアルケンと共重合可能な他の単量体との共重合体の不飽和結合部分の水素化物；芳香族ビニル系重合体または芳香族ビニル化合物と共重合可能な他の単量体との共重合体の芳香環およびオレフィン性不飽和結合部分の水素化物である。

これらの中で、ノルボルネン系単量体の開環（共）重合体及びその水素化物が好ましい。

【0017】

なお、以下の説明では、ノルボルネン系単量体、単環シクロアルケン、脂環式共役ジエンおよびビニルシクロアルケンを「脂環式構造含有単量体」と称することがある。

【0018】

脂環式構造含有単量体としては、ノルボルネン系単量体、単環シクロアルケン、脂環式共役ジエン、ビニル脂環式炭化水素などが挙げられる。

ノルボルネン系単量体としては、ビスクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン

(慣用名：ノルボルネン) 及びその誘導体、トリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2,5}〕デカー3, 7-ジエン (慣用名：ジシクロペンタジエン)、トリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2,5}〕デカー3-エン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}〕ウンデカー3, 7-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}〕ウンデカー3, 8-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}〕ウンデカー3-エン、7, 8-ベンゾトリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2,5}〕デカー3-エン (別名：1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ〔8. 4. 0. 1^{11,14}. 0^{2,8}〕テトラデカー3, 5, 7, 12-11-テトラエン (別名：1, 4-メタノー1, 4, 4a; 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン)、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕ドデカー3-エン (慣用名：テトラシクロドデセン) 及びその誘導体、などが挙げられる。

中でも、トリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2,5}〕デカー3, 7-ジエン (慣用名：ジシクロペンタジエン)、7, 8-ベンゾトリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2,5}〕デカー3-エン (別名：1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕ドデカー3-エン (慣用名：テトラシクロドデセン) 及びその誘導体が好ましい。

【0019】

単環シクロアルケンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、などが挙げられる。

脂環式共役ジエンとしては、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどが挙げられる。

ビニル脂環式炭化水素としては、ビニルシクロアルケン、ビニルシクロアルカンが挙げられる。ビニルシクロアルケンとしては、ビニルシクロペンテン、2-メチルー4-ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセンなどが挙げられる。ビニルシクロアルカンとしては、ビニルシクロペンタン、2-メチルー4-ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロオクタンなどが挙げられる。

【0020】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベン

ゼン、ビニルナフタレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

上記脂環式構造含有単量体及び芳香族ビニル化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせても用いることができる。

【0021】

本発明で用いる脂環式構造含有重合体は、前記脂環式構造含有単量体または／および芳香族ビニル化合物と、脂環式構造含有単量体または芳香族ビニル化合物と共重合可能なその他の単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

脂環式構造含有単量体または芳香族ビニル化合物と共重合可能なその他の単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテンなどの鎖状オレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用できる。

【0022】

本発明で用いる脂環式構造含有重合体は、極性基を含有していてもよい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、酸無水物基などが挙げられる。

【0023】

脂環式構造含有重合体の重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法に格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0025】

ノルボルネン系単量体及び単環シクロアルケンの開環重合は、開環重合触媒として、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用い、通常、溶媒中で温度 -50°C ～ 100°C 、圧力 $0\sim 5\text{MPa}$ で行う。

【0027】

ノルボルネン系単量体及び単環シクロアルケンの付加重合、又は、これらと共重合可能な単量体との付加共重合は、例えば、単量体成分を、チタン、ジルコニウム、又はバナジウム化合物と助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下で、通常、温度 -50°C ～ 100°C 、圧力 $0\sim 5\text{MPa}$ で行う。

【0028】

芳香族ビニル化合物、ビニルシクロアルケン又はビニルシクロアルカンの重合反応は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の方法のいずれでもよいが、カチオン重合では重合体の分子量が小さくなり、ラジカル重合では分子量分布が広がって成形体の機械的強度が低下する傾向があるので、アニオン重合が好ましい。また、懸濁重合、溶液重合、塊状重合のいずれでもよい。これらの重合体の中では芳香族ビニル化合物単独重合体、芳香族ビニル化合物単位を50重量%以上含有するランダム及びブロック共重合体の水素化物が好ましい。水素化スチレン単独重合体は、アイソタクチック、シンジオタクチック及びアタクチックのいずれでも良い。

【0029】

芳香族ビニル化合物、ビニルシクロアルケン又はビニルシクロアルカンのアニオン重合は、具体的には有機溶媒中で、重合触媒として n -ブチルリチウム、1,4-ジリチオブタンなどの有機アルカリ金属を使用する。機械的強度や耐熱性の確保などの目的で、分子量分布の狭い重合体を得るためにジブチルエーテル、トリエチルアミンなどのルイス塩基を添加する。

上記有機溶媒は炭化水素系溶媒が好ましく、例えば、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類などが挙げられる。有機溶媒の使用量は、単量体濃度が、通常1～40重量%、好ましくは10～30重量%になる量である。

【0030】

アニオン重合反応は、通常 $-70\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 120^{\circ}\text{C}$ で、

通常 0.01～20 時間、好ましくは 0.1～10 時間の反応である。

【0031】

脂環式共役ジエンの重合は、例えば特開平 6-136057 号公報や特開平 7-258318 号公報に記載された公知の方法によって行うことができる。

【0032】

脂環式構造含有重合体の重合転化率は、通常 95 重量%以上、好ましくは 97 重量%以上、より好ましくは 99 重量%以上である。重合転化率を高くすることにより放出有機物量の少ない成形体を得られる。

【0033】

脂環式構造含有重合体は、重合反応後に環や主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合を水素化することにより、得られる成形体の放出有機物量がより少なくなる。水素化された脂環式構造含有重合体中の全炭素-炭素結合数に対する炭素-炭素二重結合数の割合は、通常 0.15 重量%以下、好ましくは 0.07 重量%以下、より好ましくは 0.02 重量%以下である。二重結合の割合を少なくする程、放出有機物量の少ない成形体を得られる。

【0034】

水素化反応は、水素化する重合体の種類により、反応温度、水素分圧、反応時間及び反応溶液濃度を適宜に最適な範囲に設定する。水素化反応においては、水素化触媒を重合体 100 重量部あたり 0.01～50 重量部用いて、反応温度 25～300℃、水素分圧 0.5～10 MPa にて反応時間 0.5～20 時間反応させる。

【0036】

水素化触媒としては、例えば、ニッケル、コバルトなどの金属化合物と有機アルミニウムや有機リチウムと組み合わせてなる均一系触媒が好ましい。必要に応じて活性炭、ケイソウ土、マグネシアなどの担体を用いる。水素化触媒の使用量は、触媒成分が水素化対象重合体 100 重量部当たり、通常 0.03～50 重量部となる量である。

【0037】

水素化された脂環式構造含有重合体は、水素化反応溶液を濾過して水素添加触

媒を濾別した溶液から溶媒などを除去することにより回収される。溶媒などを除去する方法としては、凝固法や直接乾燥法などが挙げられる。

【0038】

凝固法は、重合体溶液を重合体の貧溶媒と混合することにより、重合体を析出させる方法であり、貧溶媒としては、たとえばエチルアルコール、*n*-プロピルアルコールもしくはイソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトンもしくはメチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルなどのエステル類などの極性溶媒を挙げることができる。凝固して固液分離した後、小塊状の重合体（クラム）は加熱乾燥して溶媒を除去する。

直接乾燥法は、重合体溶液を減圧下で加熱して溶媒を除去する方法である。この方法は、遠心薄膜連続蒸発乾燥機、掻面熱交換型連続反応器型乾燥機、高粘度リアクタ装置などの公知の装置を用いて行うことができる。真空度や温度はその装置によって適宜選択することができる。

【0039】

放出水分量や放出有機物量のような揮発成分の少ない成形体を得るために、重合体の揮発成分含有量を0.5重量%以下にするのが好ましい。ここで揮発成分含有量は、示差熱重量測定装置（セイコー・インスツルメンツ社製、「TG/DTA200」）を用いて、30℃から350℃まで10℃/分で加熱したときに揮発する成分の量である。揮発成分の低減方法は特に制限されないが、例えば、上述した凝固法や直接乾燥法によって重合体溶液から溶媒と同時に他の放出水分や放出有機物を除去する方法の他、スチームストリッピング法、減圧ストリッピング法、窒素ストリッピング法などによる方法が挙げられる。特に、凝固法と直接乾燥法は生産性に優れ好ましい。

【0040】

脂環式構造含有重合体は、凝固や直接乾燥により溶媒を除去した後、更に減圧下で加熱して乾燥することにより、放出水分量及び放出有機物量のより少ない成形体を得られる。乾燥の際の圧力は、通常10kPa以下、好ましくは3kPa以下で、加熱温度は、通常260℃以上、好ましくは280℃以上である。

【0041】

本発明で用いる脂環式構造含有重合体は、そのガラス転移温度（以下、 T_g とすることがある。ブロック共重合体で T_g が2個以上あるものは高い値の方を指す。）が、通常60～200℃、好ましくは70～180℃、特に好ましくは90～160℃のものである。 T_g が低すぎると耐熱性が低下する傾向がある。 T_g が高すぎると加工性が悪くなる傾向がある。ここで T_g は示差走査熱量計を用いて測定した値である。

【0042】

脂環式構造含有重合体の分子量は、特に制限されないが、本発明に用いる重合体がブロック共重合体である場合は、ブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ）が、50,000～300,000、好ましくは55,000～200,000、特に好ましくは60,000～150,000である。ランダム共重合体あるいは単独重合体である場合は、重量平均分子量（ M_w ）は、通常5,000～500,000、好ましくは10,000～200,000である。 M_w が小さ過ぎる場合には、機械的強度が十分でなくなり、大き過ぎる場合には成形時間が長くなり重合体の熱分解を起こしやすくなり、有機物放出量が増加する傾向になる。

脂環式構造含有重合体は、その分子量分布が、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）による表記で、通常2.0以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.2以下である。 M_w/M_n がこの範囲にあると、機械強度と耐熱性が高度にバランスされる。

【0043】

ヒンダードアミン化合物

本発明では、特定のヒンダードアミン化合物を用いる。このようなヒンダードアミン化合物は、（1）5重量%のクロロホルム溶液の、10mm光路セルで測定した400nmの光線透過率（以下、単に光線透過率という）が90%以上であり、かつ（2）分子量が1500以上、好ましくは1,500～10,000、より好ましくは1,500～5,000のものである。光線透過率と分子量とが、上述の範囲内にある特定のヒンダードアミン化合物を用いることで、青色レーザー光に対しても良好な透明性が安定して得られる。

尚、ヒンダードアミン化合物が重合体である場合、分子量は、テトラヒドロフランを溶媒として用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法により測定した数平均分子量を意味する。

【0044】

本発明に用いられる好適なヒンダードアミン化合物は、窒素原子に隣接する2つの炭素原子の双方にそれぞれ置換基が結合したピペリジン環を複数含有するものであり、特に好ましくは窒素原子に隣接する炭素原子に結合する置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が、好ましくは双方の炭素原子のそれぞれにメチル基が結合しているものが最も好ましい。

【0045】

ヒンダードアミン化合物の例としては、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-アミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}、1, 6-ヘキサンジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル){(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}などのピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量ヒンダードアミン化合物；

【0046】

コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒド

ロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ
[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物などの、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量ヒンダードアミン化合物；

などが挙げられる。

これらのうち、特に好適なヒンダードアミン化合物は、ポリ〔{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕である。

【0047】

ヒンダードアミン化合物は、同一の化学式や名称で表されるものであっても、光線透過率が異なる場合があり、重合体では、数平均分子量が異なる場合がある。光線透過率を高めるためには純度を上げる必要があり、数平均分子量を上げるためには触媒、反応温度、反応時間を調整する必要がある。

例えば、後述の実施例に具体的に示す通り、市販されている分子量が2000以上のポリ〔{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕には、光線透過率が90%未満のものと、95%のものがある。

【0048】

本発明の樹脂組成物におけるヒンダードアミン化合物の量は、脂環式構造含有重合体100重量部に対して、通常0.01~1.5重量部、好ましくは0.03~1.0重量部、更に好ましくは0.05~0.5重量部である。ヒンダードアミン化合物の量がこの範囲にないと、十分な効果が得られない。

【0049】

その他の成分

本発明の樹脂組成物は、他の重合体成分を含有することが好ましい。他の重合体成分としては、たとえば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の主鎖水素化物(=スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体

〔SEBS〕) やスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体の主鎖水素化物 (=スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共重合体〔SEPS〕) などが挙げられる。他の重合体成分を添加すると、高温高湿下において白濁しにくくなり、コーティング剤等との密着性が高くなり、平滑性も高くなる。

【0050】

このような他の重合体成分は、金属含量が50ppm以下であることが好ましく、30ppm以下であることが特に好ましい。

他の重合体成分の含有量は、脂環式構造含有重合体100重量部に対して、通常0.05～70重量部、好ましくは0.1～50重量部である。

【0051】

本発明の樹脂組成物には、機械的性質を向上させる目的で、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、金属フレーク、ガラスビーズ、ワラストナイト、ロックファイバー、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーなどの充填材を、単独あるいは2種以上混合して配合することができる。

【0052】

本発明の樹脂組成物には、本来の目的を損なわない範囲で、公知の他の酸化防止剤、難燃剤、抗菌剤、木粉、カップリング剤、可塑剤、着色剤、滑剤、シリコンオイル、発泡剤、界面活性剤、離型剤などの添加剤を配合することもできる。

【0053】

本発明の樹脂組成物は、例えばピックアップレンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡レンズ、レーザビーム用fθレンズなどのレンズ類、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスク類、OHPフィルム等の光学フィルムなどの光学材料、フォトインタラプター、フォトカプラー、LEDランプ等の光半導体封止材、ICカードなどのICメモリーの封止材；液晶表示装置用の位相差板、光拡散板、導光板、偏光板保護膜、集光シートなどを形成するのに適している。特に、ピックアップレンズやレーザビーム用fθレンズなどのレンズ類；光学ビデオディスク、メモリディスク

などの光ディスク類；のような青色レーザを用いる装置に使用される成形体を形成するのに適している。

【0054】

樹脂組成物の製造方法

本発明の樹脂組成物は、例えば、少なくとも脂環式構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを混練りすることによりペレット状の樹脂組成物を得る方法；少なくとも脂環式構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを適当な溶媒中で、溶媒を除去することにより樹脂組成物を得る方法等により、製造することができる。

【0055】

混練するために、例えば単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、フィーダールーダーなどの熔融混練機を用いることができる。混練り温度は、好ましくは200～400℃、更に好ましくは240～350℃である。また、混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしても数回に分けて添加しながら混練りしてもよい。

【0056】

透明成形体

本発明に係る透明成形体は、上述した本発明の樹脂組成物からなる。

透明成形体は、本発明の樹脂組成物から、公知の成形手段、例えば射出成形法、圧縮成形法、押出成形法などを用いて作製することができる。成形体の形状は用途に応じて適宜選択できる。

【0057】

本発明の透明成形体の表面には、反射防止層やハードコート層が形成してあってもよい。

反射防止層としては、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層したものが上げられる。高屈折率層とは波長300～1600nmの領域の光線を用いて測定される屈折率が1.8以上の層といい、低屈折率層とは波長300～1600nmの領域の光線を用いて測定される屈折率が1.7以下の層のことをいう。

高屈折率層を形成する高屈折率物質としてはITO（酸化インジウム錫）、酸

化タンタル、酸化チタン、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化セリウム、ATO（酸化アンチモン錫）、酸化錫、酸化亜鉛などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

低屈折率層を形成する低屈折率物質としては、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、酸化ケイ素などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

反射防止層の形成手段としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法を挙げることができる。

ハードコート層を形成するハードコート剤としては、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられる。

ハードコート層の形成手段としては、熱硬化法、紫外線硬化法などの公知の方法を挙げることができる。

表面にハードコート層を形成することにより、成形体の耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐衝撃性及び耐水性などを向上させることができる。

【0058】

本発明の透明成形体としては、ピックアップレンズ、ビデオカメラ用レンズ、望遠鏡レンズ、レーザビーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類、光学式ビデオディスク、オーディオディスク、文書ファイルディスク、メモリディスクなどの光ディスク類、OHPフィルム等の光学フィルムなどの光学材料、フォトインタラプター、フォトカプラー、LEDランプ等の光半導体封止材、ICカードなどのICメモリーの封止材；液晶表示装置用の位相差板、光拡散板、導光板、偏光板保護膜、集光シートなどが例示される。特に、ピックアップレンズやレーザビーム用 $f\theta$ レンズなどのレンズ類；光学ビデオディスク、メモリディスクなどの光ディスク類；のような青色レーザを用いる装置に好適に使用される。

【0059】

実施例

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限され

るものではない。尚、以下において「部」は質量基準である。

【0060】

実施例1

窒素置換したステンレス製耐圧容器に、スチレン76.8部とイソブレン3.2部を添加して混合攪拌し混合モノマーを調製した。

次に、窒素置換した電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、脱水シクロヘキサン320部、混合モノマー4部及びジブチルエーテル0.1部を仕込み、50℃で攪拌しながらn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度15%）0.454部を添加して重合を開始し、重合させた。重合開始から0.5時間経過（この時点での重合転化率は約96%であった）後、混合モノマー76部を1時間かけて連続的に添加した。混合モノマーの添加終了（この時点での重合転化率は約95%であった）から0.5時間経過後、イソプロピルアルコール0.1部を添加して反応を停止させ、スチレン-イソブレンランダム共重合体が溶解した重合反応溶液を得た。

【0061】

次いで、上記重合反応溶液400部に、安定化ニッケル水素化触媒E22U（日揮化学工業社製；60%ニッケル担持シリカーアルミナ担体）3部を添加混合し混合液を得、それを電熱加熱装置と電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに仕込んだ。該オートクレーブに水素ガスを供給し、攪拌しながら、オートクレーブ内を160℃、4.5MPaを保つようにして6時間水素化反応を行った。水素化反応終了後、ラジオライト#800を濾過床として備える加圧濾過器（石川島播磨重工社製、フンダフィルター）を使用して、圧力0.25MPaで加圧濾過して、脂環式構造含有重合体を含む無色透明な溶液を得た。

【0062】

得られた無色透明溶液（重合体固形分100部）に、ヒンダードアミン化合物としての、ポリ〔{6-（1,1,3,3-テトラメチルブチル）アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} {（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ} ヘキサメチレン {（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}〕（クロロホルム5重量%溶液の光路長10mm石英セ

ルによる400nmの光線透過率：97.0%、分子量：2000～2500）
0.1部と、他の重合体成分としての、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の主鎖水素化物（SEPS、スチレン/イソプレン重量比=30/70、メルトフローレート約70g/分（230℃、2.16kgf）、金属含量：10ppm）0.2部とを、加えて溶解させた。

【0063】

この溶液を金属ファイバー製フィルター（孔径0.5μm、ニチダイ社製）にて濾過した。次いで濾液をゼータプラスフィルター30S（孔径0.5～1μm、キュノ社製）で濾過し、更に、金属ファイバー製フィルター（孔径0.2μm、ニチダイ社製）で濾過して異物を除去した。

得られた濾液（重合体濃度=20%）を250℃に加熱し、圧力3MPaで円筒型濃縮乾燥機（日立製作所製）に連続的に供給した。濃縮乾燥機内の圧力が60kPa、乾燥器内の重合体溶液の温度が260℃になるように調節して濃縮した。次いで濃縮された溶液を260℃を保ったまま、更に同型の濃縮乾燥機に圧力1.5MPaで供給した。二段目の濃縮乾燥機内の圧力は1.5kPa、重合体の温度は270℃になるように調節して、溶媒を除去した。

【0064】

溶媒が除去された重合体は、融解状態で濃縮乾燥機から連続的に導出され、クラス100のクリーンルーム内で押出成形し、水で冷やし、ペレタイザー（OSP-2、長田製作所製）でカッティングしてペレットを得た。

このペレットをクロロベンゼンに溶解させ、ガスクロマトグラフ（日立製作所社製、G-3000：検出限界10ppm）により分析したところ、揮発成分含有量は150ppmであった。

【0065】

また、ペレットをテトラヒドロフランに溶かし、それをゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定して、標準ポリスチレンの分子量と対比して分子量を決定し、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）を求めた。Mw=85,000、重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn）は1.18であった。

更に、水素化率はほぼ100%（水素化されていない芳香族ビニル単量体単位

と水素化された芳香族ビニル単量体単位との合計量に対する、水素化されていない芳香族ビニル単量体単位の量が0.01モル%以下、水素化されていない共役ジエン単量体単位と水素化された共役ジエン単量体単位との合計に対する、水素化されていない共役ジエン単量体単位の量が0モル%)、ガラス転移温度 (T_g) は125℃であった。

【0066】

孔径0.2 μm のフィルターで濾過精製したテトラリンに、このペレットを溶解させて1.5%溶液を得、光散乱式微粒子検出器(リオン社製、KS-58)を用いて、該溶液中の粒径0.5 μm 以上の異物個数を測定した。異物個数は 2.1×10^3 個/gであった。

前記ペレットを用いて、射出成形機により、65mm×65mm×3mmの成形体100個を成形した。成形体100個の外観検査を行った。スプルー部に割れのある成形体個数は0個であった。

【0067】

成形体をテトラヒドロフランに溶かし、それをゲルパーミエーションクロマトグラフィで標準ポリスチレン換算の分子量を求めた。重量平均分子量は84,000、重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n)は1.22であった。 $\Delta(M_w/M_n)$ は0.04であった。

レーザダイオード(ネオアーク社製、「TC4030S-F405ASU」)を用いて $405 \pm 10 \text{ nm}$ 、 2500 mW/cm^2 の青色レーザ光を60℃の部屋に載置した成形体に72時間照射した。照射後における成形体表面の形状を光学顕微鏡(ORYMPUS社製、X60)を用いて観察し、アブレーション(成形体表面の浮き)の有無を、目視により確認した。

【0068】

またレーザダイオード(ネオアーク社製、「TC4030S-F405ASU」)を用いて $405 \pm 10 \text{ nm}$ 、 200 mW/cm^2 の青色レーザ光を、60℃の部屋に載置した成形体に240時間照射した。レーザ照射後の成形体を、側面から強い光を照射して、白濁の有無を、目視にて観察した。

結果を表1に示す。

【0069】

実施例 2

窒素置換したガラス製反応容器に、テトラシクロドデセンとエチレンの付加重合体（極限粘度 $[\eta]$ 0.54 dl/g、 T_g 69°C、テトラシクロドデセンとエチレンのモル比 1 : 3）を 100 重量部とシクロヘキサン 900 重量部を入れ、50°C に加温した。攪拌しながら塩化アルミニウム 20 重量部を添加し、そのまま反応温度 50°C で反応させた。24 時間反応させた後、反応溶液を 2000 重量部のイソプロピルアルコールに攪拌しながら入れ、沈澱した変成体を採取し、1 torr 以下の減圧下で 24 時間乾燥して、無色の脂環式構造含有重合体 98 重量部を得た。

得られた重合体 100 部に対して、ヒンダードアミン化合物としての、ポリ〔{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ} ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕（クロホルム 5 重量%溶液の光路長 10 mm 石英セルによる 400 nm の光線透過率：97.0%、分子量：2000～2500）0.1 部を二軸押出機に装入して、230°C で熔融混練してペレットを得た。前記ペレットを用いて、射出成形機により、65 mm×65 mm×3 mm の成形体を得、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0070】

実施例 3

実施例 2 において、テトラシクロドデセンとエチレンの付加重合体の代わりに、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンとエチレンの付加重合体（ T_g 142°C、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンとエチレンのモル比 3 : 7）を用いた他は、実施例 2 と同様してペレットを得た。次いで、実施例 2 と同様に成形体を得、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0071】

比較例 1

ヒンダードアミン化合物として、ポリ〔{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕(クロロホルム5重量%溶液の光路長10mm石英セルによる400nmの光線透過率:89.0%、分子量:約2500)0.1部を添加した他は、実施例2と同様の方法でペレット及び成形体を得、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示した。

【0072】

比較例2

ヒンダードアミン化合物として、1-[2-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(クロロホルム5重量%溶液の光路長10mm石英セルによる400nmの光線透過率:98.0%、分子量:722)0.1部を添加した他は、実施例2と同様の方法でペレット及び成形体を得、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示した。

【0073】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
アブレーション	なし	なし	なし	あり	あり
白濁検査 ^{注)}	A	A	A	B	C

注) 白濁検査指標

A: 側面から強い光を照射して観察しても白濁は認められない。

B: 蛍光灯下で白濁がわずかに認められる。

C: 蛍光灯下で白濁がはっきりと認められる。

【0074】

表1に示すように、分子量は約2500と高いが、光線透過率が89.0%と低いヒンダードアミン化合物を用いた場合（比較例1）は、アブレーションが生じ、わずかに白濁の生じることが分かる。また、光線透過率が95%と高くても、分子量が722と低いヒンダードアミン化合物を用いた場合（比較例2）は、アブレーションがおこり、白濁も生じることが分かる。

【0075】

これに対し、光線透過率が97.0%と高く、しかも分子量も2000～2500と高い特定のヒンダードアミン化合物を用いた場合（実施例1乃至3）には、青色レーザ照射後の成形体表面のアブレーションがなく、白濁もないことが確認できた。以上のことから、実施例1乃至3の有意性が確認できる。

【0076】

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物を用いることによって、青色レーザなどの短波長光線照射に対して、成形体表面がアブレーションを生じるがなく、また安定した透明性を維持できる透明成形体を得られる。そして、この透明成形体は、半導体封止、光半導体封止などの封止剤、光学レンズ、光ファイバー、光ディスクなど光学材料として、特に青色レーザを使用する分野において好適に用いることができる。

請求の範囲

1. 脂環式構造含有重合体とヒンダードアミン化合物とを含有する樹脂組成物であって、

前記ヒンダードアミン化合物が、(1) 5重量%のクロロホルム溶液の、10 mm光路セルで測定した400 nmの光線透過率が90%以上であり、かつ

(2) 分子量が1500以上である

樹脂組成物。

2. 前記ヒンダードアミン化合物が、重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

3. 前記重合体が、ポリ〔{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕である請求項2記載の樹脂組成物。

4. 前記ヒンダードアミン化合物の含有量が、前記脂環式構造含有重合体100重量部に対して、0.01~1.5重量部である請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

5. 金属含量が50 ppm以下の他の重合体成分を含有し、該他の重合体成分の含有量が、前記脂環式構造含有重合体100重量部に対して0.05~70重量部である請求項1記載の樹脂組成物。

6. 請求項1~5のいずれかに記載の樹脂組成物からなる透明成形体。

7. 青色レーザを用いる装置に使用される請求項6に記載の透明成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L101/00, 79/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L101/00, 79/04, 45/00, 65/00, 25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 01/92412 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 December, 2001 (06.12.01), Claims; pages 4 to 24, 37 & EP 1291386 A1 & US 2003158307 A1	1-4, 6 5, 7
X A	JP 2002-71964 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 March, 2002 (13.03.02), Claims; Par. Nos. [0001] to [0074] & WO 02/12362 A1 & EP 1310513 A1 & US 20030207983 A1	1-4, 6 5, 7
X A	JP 2001-72839 A (JSR Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; Par. Nos. [0004] to [0029], [0034], [0047] (Family: none)	1-4, 6-7 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 May, 2004 (25.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP 2003-276047 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 September, 2003 (30.09.03), Claims; Par. Nos. [0007] to [0020], [0026] (Family: none)	1-4, 6 5, 7
P,X	JP 2004-83813 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims; Par. Nos. [0003], [0006] to [0018], [0025] to [0030], [0033], [0038], [0047], [0052], [0054] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, 79/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, 79/04, 45/00, 65/00, 25/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 01/92412 A1 (日本ゼオン株式会社) 2001.12.06, 特許請求の範囲, 第4~24頁, 第37頁 & EP 1291386 A1 & US 2003158307 A1	1-4, 6 5, 7
X A	J P 2002-71964 A (日本ゼオン株式会社) 2002.03.12, 特許請求の範囲, 【0001】~【0074】 & WO 02/12362 A1 & EP 1310513 A1 & US 20030207983 A1	1-4, 6 5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.05.2004

国際調査報告の発送日 15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 内田 靖恵

4 J 9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-72839 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 03. 21, 特許請求の範囲, 【0004】～【0029】, 【0034】, 【0047】 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
PX PA	JP 2003-276047 A (日本ゼオン株式会社) 2003. 09. 30, 特許請求の範囲, 【0007】～【0020】, 【0026】 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7
PX	JP 2004-83813 A (日本ゼオン株式会社) 2004. 03. 18, 特許請求の範囲, 【0003】, 【0006】～【0018】, 【0025】～【0030】, 【0033】, 【0038】, 【0047】, 【0052】, 【0054】 (ファミリーなし)	1-7